

## **DE2901783**

Publication Title:

VERFAHREN ZUR RUECKGEWINNUNG VON AKRYLSAEURE

Abstract:

Abstract not available for DE2901783 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑤

Int. Cl. 2:

**C 07 C 57/04**

C 07 C 51/32

C 07 C 51/48

⑬ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES PATENTAMT**



Behördeneigentum

**DE 29 01 783 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 29 01 783**

⑰

Aktenzeichen:

P 29 01 783.2

⑱

Anmeldetag:

18. 1. 79

⑲

Offenlegungstag:

2. 8. 79

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

19. 1. 78 Japan P 3753-78

20. 1. 78 Japan P 4346-78

㉔

Bezeichnung:

Verfahren zur Rückgewinnung von Akrylsäure

㉖

Anmelder:

Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd., Osaka (Japan)

㉘

Vertreter:

Frühbuss, H., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 4300 Essen

㉚

Erfinder:

wird später genannt werden

**DE 29 01 783 A 1**

Patentansprüche:

1. Rückgewinnung innerhalb eines Akrylsäureherstellungsverfahrens, wobei ein Akrylsäure enthaltendes Gas mit Wasser in Kontakt gebracht wird und das Gas ein Reaktionsprodukt aus der katalytischen Dampfphasenoxydation einer Olefinverbindung der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  (wo X mindestens eine aus der aus  $\text{CH}_3$  und  $\text{CHO}$  bestehenden Gruppe darstellt) mit einem Molekülsauerstoff enthaltenden Gas ist, wodurch die Akrylsäure in Form einer wässrigen Lösung aufgefangen, von der wässrigen Lösung geschieden und dann geläutert wird, und wobei die Verbesserung in einem Verfahrensschritt besteht, bei dem die Bodenflüssigkeit einer Rektifikationssäule einer Abbauverdampfung unterzogen wird, sowie in einem Schritt, bei dem der aus 1 - 25 Gew. % Akrylsäure, 9 - 49 Gew. % Akrylsäuredimer (mit einem Gesamtanteil Akrylsäure bzw. Akrylsäuredimer von etwa 10 - 50 Gew. %) und 90 - 50 Gew. % sonstigen Stoffen zusammengesetzte Verdampfungsrückstand einer Extraktion mit Wasser unterzogen wird, um Akrylsäure, ihr Dimer und Hydrochinon abzuscheiden.
2. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Abbauverdampfung der Bodenflüssigkeit der Rektifikationssäule unter einem Druck von 20 - 500 mm WS und bei einer Temperatur von 120 - 220°C durchgeführt wird.
3. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei das aus der Abbauverdampfung der Bodenflüssigkeit aus der Rektifikationssäule gewonnene Destillat in einem Akrylsäureabscheideschritt in Umlauf gebracht wird.
4. Ein Verfahren nach Anspruch 3, wobei der genannte Akrylsäureabscheideschritt in einem Essigsäure-Abscheideschritt besteht.
5. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Verdampfungsrückstand einer Zersetzung unterworfen und das Abbauprodukt zum Teil dem Abbauverdampfungsschritt der Bodenflüssigkeit aus der

Rektifikationssäule und zum anderen Teil einem Extraktionsschritt mit Wasser zugeführt wird.

6. Ein Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Abbau des Verdampfungsrückstands bei  $120^{\circ}$  -  $220^{\circ}\text{C}$  abläuft.

7. Ein Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Abbau des Verdampfungsrückstands bei  $150^{\circ}$  -  $220^{\circ}\text{C}$  abläuft.

8. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei als wässrige Lösung durch Wasserextraktion rückgewonnene Akrylsäure, Akrylsäuredimer und Hydrochinon einem Akrylsäure-Auffangschritt zugeleitet werden.

9. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei als wässrige Lösung durch Wasserextraktion rückgewonnene Akrylsäure, Akrylsäuredimer und Hydrochinon einem Lösungsmittlextraktionsschritt zugeleitet werden.

10. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Wasserextraktion bei einer Temperatur von  $5^{\circ}$  -  $90^{\circ}\text{C}$  und bei einem Verhältnis von Gewicht der vom Boden abgezogenen Flüssigkeit zu Wasser von 1 : 1 - 10 durchgeführt wird.

11. Ein Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Wasserextraktion bei einer Temperatur von  $20^{\circ}$  -  $60^{\circ}\text{C}$  und bei einem Verhältnis von Gewicht der vom Boden abgezogenen Flüssigkeit zu Wasser von 1 : 3 - 6 durchgeführt wird.

12. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Abbausubstanz des Verdampfungsrückstands einer weiteren Abbauverdampfung unterworfen und der Rückstand nach dieser Zersetzung einem Wasserextraktionsschritt zugeführt wird.

13. Ein Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Abbauverdampfung unter einem Druck von 20 - 500 mm WS und bei einer Temperatur von 120° - 220°C durchgeführt wird.

14. Ein Verfahren nach Anspruch 12, wobei das durch die Abbauverdampfung gewonnene Destillat dem Akrylsäure-Abscheideschritt zugeleitet wird.

15. Ein Verfahren nach Anspruch 12, wobei als wässrige Lösung durch die Wasserextraktion rückgewonnene Akrylsäure, Akrylsäuredimer und Hydrochinon dem Akrylsäure-Auffangschritt zugeführt werden.

Diese Erfindung bezieht sich allgemein auf ein Verfahren zur Rückgewinnung von Akrylsäure und besonders auf ein Verfahren zur Rückgewinnung von Akrylsäure aus einem Akrylsäuredimer bzw. -trimer, das bei der Herstellung von Akrylsäure anfällt, unter gleichzeitiger Rückgewinnung von Hydrochinon, das bei der Herstellung als Polymerisations-Inhibitor verwendet wird. Spezieller bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur gleichzeitigen Rückgewinnung von Akrylsäure und Hydrochinon, wobei Akrylsäure-Oligomere (die als Nebenprodukte bei der Herstellung von Akrylsäure durch katalytische Dampfphasenoxydation, d. h. durch Reaktion mit Propylen oder Acrolein anfallen und sich in der Bodenflüssigkeit einer abschließenden Rektifikationssäule für Akrylsäure konzentrieren) thermisch abgebaut werden, um sie wirksam als Akrylsäure gleichzeitig mit Hydrochinon zu gewinnen, das als Polymerisations-Inhibitor im Läuterungsschritt verwendet wird und in der Bodenflüssigkeit des Akrylsäure-Rektifikators konzentriert ist.

Bekanntlich umfaßt ein Verfahren zur Herstellung von Akrylsäure durch katalytische Dampfphasenoxydation von Propylen oder Acrolein mit einem Molekularsauerstoff enthaltenden Gas mehrere Schritte, nämlich einen Oxydationsschritt, dann das Auffangen des Oxydationsprodukts nach Absorption mit Wasser als wässrige Lösung, einen Schritt zur Abscheidung des Wassers aus der wässrigen Lösung, durch Extraktion der Akrylsäure mit Hilfe eines Extraktionslösungsmittels wie Aethylazetat, Aethylakrylat o. ä., einen Schritt zur Abscheidung des Lösungsmittels, einen Schritt zur Abscheidung des Nebenprodukts Essigsäure sowie einen Schritt zur Akrylsäureveredelung.

Bekanntlich polymerisiert Akrylsäure so leicht, daß sie zur Bildung ihres Polymers in der Anlage tendiert, besonders in den Destillationssäulen, wodurch der Betrieb der Anlage oft behindert und die Ausbeute an Akrylsäure reduziert wird. Um dies zu vermeiden, wurde bisher zur Blockierung der Polymeri-

sation weithin der Zusatz von Polymerisations-Inhibitoren in die Verfahrensschritte akzeptiert, vor allem aber in die Absorptions- und Destillations-Säulen. Als typischer Polymerisations-Inhibitor ist Hydrochinon sehr bekannt, das gewöhnlich in Verbindung mit anderen, wirksamen Polymerisations-Inhibitoren wie Molekülsauerstoff, Phenolen (z. B. Phenol, Kresol und tertiäres Butyl-Catechin), Aminen (z. B. Diphenylamin, Phenothiazin und Methylenblau), Chinonen (z. B. Hydrochinon-Monomethylester) oder anorganischen und organischen Salzen (z. B. Kupfer-Dimethyldithiocarbaminat, Kupfer-Diethyldithiocarbaminat, Kupfer-Dibutyldithiocarbaminat und Kupfersalyzilat) verwendet wurde.

Akrylsäure polymerisiert nicht nur leicht, sondern bildet auch leicht Oligomere, wie Dimere und Trimere. Eine solche Oligomerisation wird vorwiegend auf das Aufeinanderfolgen von Reaktionen zurückgeführt. In den genannten Schritten fällt vor allem ein Dimer an.

Außerdem wird die Bildung des Akrylsäuredimers durch Dimerisation von Akrylsäure stark durch Temperatur und Verweildauer beeinflusst und kann kaum vollständig durch Zusatz der genannten Polymerisations-Inhibitoren unterbunden werden. Die Bildung des Akrylsäuredimers ist demnach Funktion von Temperatur und Verweildauer, und man glaubt daher, daß auch bei Temperatursenkung oder Abkürzung der Verweildauer während des üblichen Akrylsäure-Rektifikationsschrittes und vor allem im Destillationsschritt unvermeidlich 1 - 5 Gew.% Akrylsäuredimer entsteht. Dieses Akrylsäuredimer und die zugesetzten Polymerisations-Inhibitoren werden jeweils in den einzelnen Schritten und am Boden der abschließenden Rektifikationssäule auf das 10 - 50fache der anfänglichen Konzentration gebracht.

Das Ablassen der Bodenflüssigkeit mit derart hohen Konzentrationen an Akrylsäuredimer und Polymerisations-Inhibitoren ist

unwirtschaftlich. Daher wurden mehrere Verfahren zur Ausnutzung der Bodenflüssigkeit vorgeschlagen, vor allem Verfahren zum Abbau des Akrylsäuredimers in rückgewinnbare Akrylsäure. In der japanischen Patentveröffentlichung Nr. 45-19281 wird z. B. ein Verfahren zur Zersetzung polymerer Stoffe offengelegt, die als Akrylsäuremonomer durch Wärmebehandlung eines Bodenrückstands in Gegenwart eines Katalysators, z. B. eines Sekundär-Amins, Tertiär-Amins oder Tertiär-Phosphins, rückgewonnen werden. Ferner ist im US-Patent Nr. 3,086,046 ein Verfahren offengelegt, nach dem Akrylsäure durch Verdampfen des Bodensatzes einer Destillationssäule in einem Dünnschicht-Verdampfer und Durchleiten des erzeugten, Akrylsäuredimer enthaltenden Dampfes durch ein beheiztes Rohr aus rostfreiem Stahl unter Abbau des Dimers rückgewonnen wird. Diese Verfahren sind allerdings deshalb, nicht zufriedenstellend, weil die Höchstmenge rückgewonnener Akrylsäure selbst im Labormaßstab nur 60 - 80 Gew.% beträgt und praktisch noch niedriger sein wird, weil sich eine große Menge stark viskosen Rückstands bildet.

Weiter wird in der japanischen Patentveröffentlichung Nr. 51-91,208 ein Verfahren vorgeschlagen, wo die Bodenflüssigkeit einer Rektifikationssäule in einem Verdampfer auf 60 - 80 % verdampft und der im entstehenden Destillat enthaltene Polymerisations-Inhibitor wieder in die Läuterungsstufe eingesetzt wird. Das Verfahren gewinnt den Polymerisations-Inhibitor jedoch nicht in genügendem Umfang zurück, und zwar deshalb nicht, weil der aus dem Verdampfer austretende Rückstand nach wie vor nicht nur Hydrochinon, sondern auch erhebliche Mengen weiterer Polymerisations-Inhibitoren sowie Akrylsäure-Dimer oder -Trimer enthält und diese Bestandteile später abgelassen werden müssen.

Demnach ist das Ziel dieser Erfindung, ein Verfahren zur Rückgewinnung von Akrylsäure aus Akrylsäure-Oligomeren bereitzustellen, die sich bei der Akrylsäureherstellung gebildet haben.

Weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Rückgewinnung sowohl von Akrylsäure aus dem in der Bodenflüssigkeit einer Akrylsäure-Rektifikationssäule konzentrierten Akrylsäuredimer, als auch von Hydrochinon.

Diese Ziele können durch ein Akrylsäure-Rückgewinnungsverfahren bei der Herstellung von Akrylsäure erreicht werden, wonach ein Akrylsäure enthaltendes Gas mit Wasser in Kontakt gebracht wird. Das Gas ist Reaktionsprodukt aus der katalytischen Dampfphasenoxydation einer Olefinverbindung der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  (wobei X mindestens eine aus der aus  $\text{CH}_3$  und  $\text{CHO}$  bestehenden Gruppe darstellt) mit einem Molekülsauerstoff enthaltenden Gas, wodurch die Akrylsäure als wässrige Lösung aufgefangen, von der wässrigen Lösung geschieden und dann geläutert wird. Der Rückgewinnungsprozess besteht in einem Schritt, bei dem die Bodenflüssigkeit einer Akrylsäure-Rektifikationssäule einer Abbauverdampfung unterworfen wird, und aus einem Schritt, bei dem der aus 1 - 25 Gew.% Akrylsäure, 9 - 49 Gew.% Akrylsäuredimer (mit einem Gesamtanteil Akrylsäure bzw. Akrylsäuredimer von etwa 10 - 50 Gew.%) und aus 90 - 50 Gew.% der übrigen Stoffe zusammengesetzte Verdampfungsrückstand einer Extraktion mit Wasser unterzogen wird, um Akrylsäure, Akrylsäuredimer und Hydrochinon abzuscheiden.

Das Verfahren nach der Erfindung ist auf alle üblichen Akrylsäure-Herstellungsverfahren anwendbar. Die üblichen Akrylsäureherstellungsverfahren bestehen aus folgenden Schritten: Kontakt eines Akrylsäure enthaltenden Gases mit Wasser, in Gegenwart von Hydrochinon als Polymerisations-Inhibitor, wobei das Gas Reaktionsprodukt aus der katalytischen Dampfphasenoxydation einer Olefinverbindung (Formel  $\text{CH}_2=\text{CHX}$ , wo X mindestens eine Gruppe aus der aus  $\text{CH}_3$  und  $\text{CHO}$  bestehenden Gruppe, wie Propylen und Acrolein, darstellt) mit einem Molekülsauerstoff enthaltenden Gas, etwa Luft, ist, wodurch die

Akrylsäure als wässrige Lösung aufgefangen und von ihr geschieden wird. Zur Abscheidung der Akrylsäure gehört gewöhnlich der Schritt der Wasserabscheidung aus der wässrigen Lösung durch Extraktion mit einem Extraktionslösungsmittel, etwa Aethylacetat, Aethylakrylat o. ä., der Schritt der Lösungsmittelabscheidung, der Schritt der Abscheidung des Nebenprodukts Essigsäure aus dem System sowie der Schritt der Akrylsäureveredelung. In bestimmten Fällen kann der Extraktions- und der Separationsschritt des Lösungsmittels entfallen, je nach den im Aufgangsschritt für Akrylsäure vorliegenden Aufgangbedingungen. In diesem Fall wird zur Abscheidung der Akrylsäure lediglich die Akrylsäureeläuterung angewendet (nach einem Destillations- bzw. azeotropen Destillationsverfahren mit der erforderlichen Anzahl Destillationssäulen).

Das Akrylsäuredimer bildet sich sogar während des Schritts der Gewinnung der durch Oxydation entstandenen Akrylsäure als wässrige Lösung, und es wird in der nachfolgenden Extraktion zusammen mit der Akrylsäure extrahiert. Hierbei nimmt die Dimer-Menge während der gesamten Destillation zu. Das Dimer wird einer abschließenden Rektifikationssäule zugeführt und sammelt sich dann an ihrem Boden. Die Bodenflüssigkeit der Akrylsäure-Rektifikationssäule enthält demnach Akrylsäure, Akrylsäuredimer, Polymerisations-Inhibitor und weitere, hochsiedende Stoffe. Die Zusammensetzung der Bodenflüssigkeit kann je nach den Betriebsbedingungen der einzelnen Schritte sehr unterschiedlich sein; allgemein handelt es sich jedoch um 20 - 65 Gew.% Akrylsäuredimer, 5 - 15 Gew.% eines Polymerisations-Inhibitors, etwa Hydrochinon, und unter 20 Gew.% hochsiedender Substanzen.

Nach dem Verfahren der Erfindung wird die Bodenflüssigkeit zunächst einer Verdampfung unterworfen, und zwar so, daß nicht nur das in der Flüssigkeit enthaltene Akrylsäuredimer zu Akrylsäure abgebaut wird, die dann zusammen mit der ursprüng-

lich in der Bodenflüssigkeit vorhandenen Akrylsäure verdampfen und als Destillat rückgewonnen werden kann, sondern auch ein Teil des Akrylsäuredimers abdestilliert wird. Überraschend wurde festgestellt, daß dieses Dimer als Strömungsmittel wirkt und die gleichzeitige Rückgewinnung des Hydrochinons ermöglicht, das als Polymerisations-Inhibitor verwendet wird und in großen Mengen konzentriert vorhanden ist. Der Rückstand des Verdampfungsschritts wird dann einer Extraktion der Akrylsäure, des Akrylsäuredimers und des Hydrochinons mit Wasser unterworfen, während die hochsiedenden Stoffe, etwa Polymere, außerhalb des Systems als Altöl abgeschieden werden. In diesem Fall muß der dem Extraktionsschritt mit Wasser zugeführte Rückstand sich aus 1 - 25 Gew.% Akrylsäure, 9 - 49 Gew.% Akrylsäuredimer (mit einem Gesamtanteil Akrylsäure bzw. Akrylsäuredimer von etwa 10 - 50 Gew.%) und aus 90 - 50 Gew.% sonstiger Stoffe, etwa aus hochsiedenden Substanzen und Hydrochinon, zusammensetzen. Liegt die Zusammensetzung über dem oberen Grenzwert, können die hochsiedenden Substanzen nicht als Ölschicht abgeschieden werden, sondern sind im Wasser suspendiert, was die Abscheidung und Rückgewinnung der Akrylsäure, ihres Dimers und von Hydrochinon erschwert. Wird der Verdampfungsrückstand dem Extraktionsschritt mit Wasser im unveränderten Zustand zugeführt, muß der Rückstand auf seine geforderte Zusammensetzung hin geprüft werden. Ebenso muß der Verdampfungsrückstand nach der Weiterbehandlung gemäß folgender Beschreibung, wenn er dem Wasserextraktionsschritt zugeführt wird, auf die vorgenannte Zusammensetzung hin überprüft werden.

Akrylsäure, Akrylsäuredimer und Hydrochinon, die als Destillat im genannten Verdampfungsschritt aufgefangen wurden, können einem Schritt zur Abscheidung der Akrylsäure aus der wässrigen Lösung zugeführt werden, wonach das abgeschiedene Hydrochinon als Polymerisations-Inhibitor wieder eingesetzt werden kann und die Akrylsäure zur Verbesserung der entsprechenden Rückgewinnung beiträgt. Der Abscheidungsschritt, in dem das

genannte Destillat in Umlauf gebracht werden soll, kann ein beliebiger Lösungsmittlextraktionsschritt sein, etwa ein Akrylsäureläuterungsschritt o. ä.. Der Schritt zur Essigsäureabscheidung wird bevorzugt.

Der Verdampfungsrückstand kann, wenn nötig, einer Zersetzung unterworfen werden und dann im Verdampfungsschritt umlaufen. Durch das Umlaufen sammeln sich hochsiedende Substanzen im System, so daß ein Teil des Zerfallsprodukts herausgenommen und dem Wasserextraktionsschritt zugeführt wird. Alternativ kann ein Teil des Zerfallsprodukts auch einer weiteren Verdampfung unterworfen werden, um Akrylsäure, Akrylsäuredimer und Hydrochinon als Destillat zu gewinnen, das dann im Akrylsäureabscheidungsschritt, z. B. in einem Akrylsäure-Läuterungsschritt, ähnlich wie bei der vorher erörterten Verdampfung, in Umlauf gebracht wird. Der Rückstand dieser zusätzlichen Verdampfung wird, wenn nötig, einer Zersetzung unterworfen und im Verdampfungsschritt in Umlauf gebracht, wonach ein Teil dem Wasserextraktionsschritt zugeführt wird.

Wie aus dem Vorstehenden klar wurde, wird das im System gebildete Akrylsäuredimer in den Verdampfungs- und Abbau-Schritten zu Akrylsäure zersetzt. Diese Akrylsäure wird verdampft, zusammen mit Akrylsäuredimer und Hydrochinon rückgewonnen und in das Läuterungssystem als Akrylsäuredimer-Lösung mit Akrylsäure und Hydrochinon wieder eingesetzt. Außerdem werden nicht rückgewonnene Akrylsäure, Akrylsäuredimer und Hydrochinon im Wasserextraktionsschritt als Extrakt rückgewonnen und als wässrige Lösung in die vorgenannten Schritte, etwa in den Akrylsäure-Auffangschritt oder den Lösungsmittlextraktionsschritt - bevorzugt jedoch in den Auffangschritt - wiedereingesetzt. Auf diese Weise kann 80 - 98 % des als Nebenprodukt beim Verfahren der Erfindung anfallenden Akrylsäuredimers als Akrylsäure rückgewonnen sowie 70 - 95 % des Hydrochinons als Polymerisations-Inhibitor aufgefangen und wiedereingesetzt werden. Hier-

durch erhöht sich die Veredelungsausbeute an Akrylsäure erheblich, und die Kosten für Hydrochinon, einem teuren Polymerisations-Inhibitor, werden beträchtlich gesenkt.

Abb. 1 ist das Flußbild einer Ausführungsform des Verfahrens zur Rückgewinnung von Akrylsäure nach der Erfindung;

Abb. 2 ist das Flußbild einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens nach der Erfindung.

Bei dem auf Abb. 1 gezeigten System wird Propylen oder Acrolein oder ein Gemisch aus beiden, über Leitung (1) zugeführt und einer katalytischen Dampfphasenoxydation mit einem Molekülsauerstoff enthaltenden Gas, etwa Luft, unterworfen, das aus Leitung (2) in einen Reaktor (3) geleitet wird. Das durch Oxydation entstehende und Akrylsäure enthaltende Gas wird aus einer Leitung (4) in eine Absorptionssäule (5) aufgegeben, dort nach dem Gegenstromprinzip und in Gegenwart von Hydrochinon als Polymerisations-Inhibitor mit Wasser in Berührung gebracht und als wässrige Lösung rückgewonnen. Diese, Akrylsäure enthaltende wässrige Lösung wird durch Leitung (6) einer Extraktionssäule (7) zugeführt, wo sie der Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel, etwa Äthylazetat, Äthylakrylat o. ä. unterworfen wird; dabei wird das Wasser aus Leitung (8) abgelassen, während der Extrakt über Leitung (9) einer Lösungsmittelabscheidesäule (10) zugeführt wird. Das dort abgeschiedene Lösungsmittel wird über Leitung (11) in die Extraktionssäule (7) eingesetzt. Die Akrylsäure und übrigen Bestandteile gelangen durch Leitung (12) in eine Essigsäure-Abscheidesäule (13), wo die Essigsäure - als Oxydations-Nebenprodukt - über Leitung (14) abgeschieden und Rohakrylsäure durch Leitung (15) in eine Akrylsäure-Rektifikationssäule (16) aufgegeben wird. Die Akrylsäure wird vom Kopf der Rektifikationssäule (16) abdestilliert und zur Lagerung über einen Kondensator (17) dem Tank (18) zugeführt. Obwohl ein Teil der gelagerten Akrylsäure

im Rückfluß wieder in die Rektifikationssäule gelangt, wird der Rest als Produkt abgezogen. Am Boden der Rektifikationssäule (16) hat sich Akrylsäure angesammelt, die außer Akrylsäure konzentriertes Akrylsäuredimer, Polymerisations-Inhibitoren wie Hydrochinon und andere, hochsiedende Stoffe, etwa Polymere, enthält. Diese Bodenflüssigkeit wird durch eine Pumpe (19) und über Leitung (20) einem Abbauverdampfer (21) für Akrylsäuredimer aufgegeben; das Verdampfungsprodukt wird im Kondensator (22) verflüssigt und im Behälter (23) gelagert. Danach wird es über Leitung (25) einem Akrylsäure-Abscheidungs-schritt, z. B. der Essigsäure-Abscheidesäule (13), durch Pumpe (24) zugeführt, wo Akrylsäure, Akrylsäuredimer und Hydrochinon rückgewonnen werden. Die gelagerte Flüssigkeit kann entweder in die Lösungsmittel-Extraktionssäule (7), in die Lösungsmittel-Abscheidesäule (10) oder in die Akrylsäure-Läuterungssäule (16) eingesetzt werden.

Andererseits wird die vom Boden abgezogene Flüssigkeit über Leitung (26) einem Abbaubehälter (27) zugeleitet, und von dort gelangt ein Teil über eine Pumpe (28) und Leitung (29) in den Abbauverdampfer (21), wo die im Abbaubehälter (27) zersetzte Akrylsäure verdampft und rückgewonnen wird. Ein anderer Teil der Lagerflüssigkeit wird über Leitung (30) in eine Extraktionssäule (31) aufgegeben. Es kann sich um einen beliebigen Abbauverdampfertyp (21) handeln, bevorzugt jedoch um einen Dünnschicht-Verdampfer. Der Dünnschicht-Verdampfer ist mit einer Ummantelung versehen und kann daher durch seine Bauweise an den wärmeleitenden Flächen z. B. mit Dampf beheizt werden. Außerdem muß der Verdampfer unter Niederdruck arbeiten, um die Abscheidung der Akrylsäure von Akrylsäuredimer, Hydrochinon als Polymerisations-Inhibitor und von weiteren, hochsiedenden Stoffen, etwa Polymeren, sicherzustellen. Die Betriebsbedingungen des Abbauverdampfers (21), wie Heiztemperaturen und Druck, sind allgemein wie folgt: Heiztemperatur zwischen 120° und 220°C; Betriebsdruck zwischen 20 und 500 mm WS.

Werden im Abscheide- und Läuterungsprozeß der Akrylsäure Polymerisations-Inhibitoren, etwa Aminverbindungen, organische und anorganische Kupferverbindungen in Verbindung mit Hydrochinon verwendet, dienen diese Verbindungen als Abbaukatalysator zur Umwandlung des Akrylsäuredimers in Akrylsäure und garantieren einen weitgehenden Abbau des Akrylsäuredimers. Hierdurch kann die Heiztemperatur auf  $120^{\circ}$  -  $180^{\circ}\text{C}$  gesenkt werden.

Obwohl die Zusammensetzung der in der Rektifikationssäule befindlichen Bodenflüssigkeit, die über Leitung (20) dem Abbauverdampfer (21) zugeführt wird, sehr unterschiedlich sein kann je nach den Betriebsbedingungen der beschriebenen Schritte, enthält sie doch allgemein 20 - 65 Gew.% Akrylsäure, 30 - 60 Gew.% Akrylsäuredimer, 5 - 15 Gew.% Hydrochinon als Polymerisations-Inhibitor und weniger als 20 Gew.% sonstige, hochsiedende Stoffe, die vorwiegend aus hochpolymeren Akrylsäuresubstanzen bestehen. Diese Aufgabeflüssigkeit wird abgebaut und auf 40 - 80 Gew.% verdampft, im Kondensator (22) kondensiert und danach im Behälter (23) abdestilliert. Das Destillat setzt sich aus 20 - 99 Gew.% Akrylsäure, 1 - 60 Gew.% Akrylsäuredimer und 0,1 - 10 Gew.% Polymerisations-Inhibitor zusammen. Außerdem hat die über Leitung (26) in den Crack-Behälter (27) aufgegebene Flüssigkeit eine Zusammensetzung aus 0,5 - 25 Gew.% Akrylsäure, 9,5 - 65 Gew.% Akrylsäuredimer, 5 - 30 Gew.% Hydrochinon und 85 - 25 Gew.% sonstiger, hochsiedenden Substanzen, etwa Polymeren.

Da das Akrylsäuredimer im Abbaubehälter (27) zersetzt wird, ist der Behälter so gebaut, daß die Säure darin auf  $120$  -  $220^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt  $150$  -  $200^{\circ}\text{C}$ , erhitzt und auf dieser Temperatur 1 - 8 Stunden, möglichst jedoch 3 - 8 Stunden lang, (Verweildauer der Flüssigkeit) gehalten werden kann.

Die Abbaureaktion des Akrylsäuredimers zu Akrylsäure läuft vermutlich im Gleichgewicht ab. In der Praxis enthalten die

Übrigen, hochsiedenden Substanzen ein Trimer, ein Tetramer und ähnliche Oligomere der Akrylsäure, so daß sich in dem mehrere Komponenten enthaltenden System ein Gleichgewicht einstellt. Obwohl Abbaugeschwindigkeit und Gleichgewichtskonzentration nicht bekannt sind, stellten wir fest, daß bei Temperaturen unter  $120^{\circ}\text{C}$  keine Abbaureaktion stattfindet, sondern eine Dimerisation mit resultierendem Akrylsäuredimer abläuft, und daß Akrylsäuredimer (ebenso Trimer und Tetramer) bei mehr als  $120^{\circ}\text{C}$  zerfällt. Daher sollten die Heiztemperaturen des Abbauverdampfers (21) und des Abbaubehälters (27) über  $120^{\circ}\text{C}$  liegen. Temperatur und Druck des Abbauverdampfers (21) werden innerhalb der vorgenannten Bereiche so gesteuert, daß Akrylsäure und ein Teil des Akrylsäuredimers, nicht jedoch die übrigen, hochsiedenden Substanzen, etwa hochpolimere Stoffe (mit Ausnahme des Dimers) verdampfen. In dem derart gesteuerten Verdampfer (21) wirkt das Akrylsäuredimer als Strömungsmittel für das Hydrochinon nach der Destillation und ermöglicht somit das Auffangen des Hydrochinons als Akrylsäuredimerlösung.

Im Abbauverdampfer (21) wird die Akrylsäure nach der Zerfallsreaktion sofort außerhalb des Systems abdestilliert, so daß sich das Gleichgewicht zugunsten der Bildung von Akrylsäure verändert und die Zerfallsreaktion reibungslos fortschreiten läßt. Deshalb reicht eine Verweildauer von nur etwa 10 Minuten aus. Jedoch wird die im Abbaubehälter (27) abgebaute Akrylsäure nicht aus dem System abgelassen, so daß, wie bereits erwähnt, eine Verweildauer von 1 - 8 Stunden nötig ist. Obgleich die notwendige Verweildauer je nach Heiztemperatur und Zusammensetzung der Flüssigkeit schwankt, wird in Anbetracht der Temperatur und der Flüssigkeitszusammensetzung im Abbaubehälter (27) eine Verweildauer von 3 - 8 Stunden gefordert. Eine Verweildauer von über 10 Stunden wirkt sich, was das Gleichgewichtsverhältnis anbelangt, nicht vorteilhaft aus, so daß sie unwirtschaftlich ist.

Wird ein Teil der aus Abbaubehälter (27) austretenden Flüssigkeit in die Extraktionssäule (31) aufgegeben, und übersteigt der Gesamtgehalt an Akrylsäure und entsprechendem Dimer in der aus Abbaubehälter (27) abgezogenen Flüssigkeit 50 Gew.%, weil entweder der Abbau des Akrylsäuredimers im Abbauverdampfer (21) und im Abbaubehälter (27) oder aber das Abdestillieren der Akrylsäure bzw. ihres Dimers von der genannten Anlage nicht ausreichend waren, bildet die Flüssigkeit ihrem Charakter nach eine homogene Phase in Verbindung mit dem Wasser in der Extraktionssäule und macht somit die Extraktion unmöglich.

Geht andererseits der Abbau des Akrylsäuredimers zu weit und werden die Akrylsäure und ihr Dimer außerhalb des Systems rückgewonnen, so daß der Gesamtanteil Akrylsäure und Dimer an der Flüssigkeitszusammensetzung nicht über 10 Gew.% beträgt, wird die Flüssigkeit bei normaler Temperatur fest und kann nicht mehr extrahiert werden. Daher muß bei Aufgabe der aus dem Abbaubehälter (27) in die Extraktionssäule (31) gelangende Flüssigkeit der Gesamtanteil Akrylsäure und Dimer an der Flüssigkeitszusammensetzung so gesteuert werden, daß er unter 50 Gew.%, allgemein bei 20 - 45 Gew.%, liegt, unter Berücksichtigung der Zusammensetzung der aus dem Abbauverdampfer (21) zugeführten Flüssigkeit. Die Steuerung geschieht durch geeignete Wahl der genannten Betriebsbedingungen.

Die Lösung aus Akrylsäure, Dimer und Hydrochinon - ein Destillat aus dem Abbauverdampfer (21) - wird dem Lösungsmittel- sowie dem Essigsäure-Abscheideschritt zugeführt und dann zum Wiedereinsatz als Polymerisations-Inhibitor rückgewonnen.

Die aus Abbauverdampfer (21) abgezogene Flüssigkeit im Abbaubehälter (27) wird durch eine Pumpe (28) und Leitung (30) in den oberen Abschnitt einer Extraktionssäule (31) aufgegeben, während vom unteren Teil der Extraktionssäule durch Leitung (32) Wasser zugeführt wird, das die Gegenstrom-Extraktion

bewirkt. Das Extrakt wird über eine Leitung (33) als wässrige Lösung aus Akrylsäure, Akrylsäuredimer und Hydrochinon rückgewonnen und in diesem Zustand einem Akrylsäure-Auffangschritt zur Gewinnung in wässriger Form (Absorptionssäule 5) sowie beliebigen anderen Stufen zwischen dem Akrylsäure-Extraktionsschritt und dem Lösungsmittel-Abscheideschritt zugeführt, der dem Einsatz als Polymerisations-Inhibitor dient. Andererseits werden die übrigen, hochsiedenden Substanzen, wie Polymere, über Leitung (34) abgeleitet und als Altöl behandelt.

Die Extraktionssäule (31) kann von beliebiger Art sein; bevorzugt wird eine Scheiben-Extraktionssäule, da der Extraktionsrückstand sehr viskos und zäh ist.

Die Extraktionsbedingungen sind: eine Temperatur von  $5^{\circ}$  -  $90^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt  $20^{\circ}$  -  $60^{\circ}\text{C}$ , sowie ein Extraktionsmittelverhältnis, d. h. Verhältnis der vom Boden abgezogenen Flüssigkeit zu Wasser, von 1 : 1 - 10 (W/W), bevorzugt jedoch 1 : 3 - 6. Man ermittelte Rückgewinnungsmengen an Akrylsäuredimer und Hydrochinon in der Extraktionssäule von 70 - 95 Gew.% bzw. 50 - 90 Gew.%. Selbst wenn mehr Wasser eingesetzt wird, so daß das Extraktionsmittelverhältnis etwa 1 : 6 oder darüber ist, nimmt die Rückgewinnung an Akrylsäuredimer oder Hydrochinon nicht zu; ein Mehreinsatz ist vielmehr unwirtschaftlich, da das Dimer bzw. Hydrochinon als eine stärker verdünnte wässrige Lösung rückgewonnen wird. Wenn andererseits ein Extraktionsmittelverhältnis von 1 : 3 oder darunter angewendet wird, um die Wassermenge zu verringern, geht die Rückgewinnung an Akrylsäuredimer abrupt zurück, und auch die Hydrochinonausbeute nimmt ab. Ist das Verhältnis etwa 1 : 1 oder geringer, bildet sich eine homogene Phase, die die Extraktion unmöglich macht.

Abb. 2 zeigt eine weitere Ausführungsform der Erfindung, wobei die aus dem ersten Abbauverdampfer (21) abgezogene Flüss-

sigkeit durch Leitung (26) dem Abbaugehälter (27) zugeführt wird. Ein Teil der Flüssigkeit wird dem Abbauverdampfer (21) durch Leitung (35) und einem zweiten Verdampfer (36) wieder zugeführt. Die verdampfte Substanz wird in einem Kondensator (37) verflüssigt, in einem Behälter (38) gelagert und zum Wiedereinsatz als Akrylsäuredimer-Lösung von Akrylsäure und Hydrochinon rückgewonnen durch Aufgabe über eine Pumpe (39) und Leitung (40) in die vorgenannten Verfahrensschritte. Während die vom Boden des Verdampfers (36) abgezogene Flüssigkeit über Leitung (41) in einen Abbaubehälter (42) zur Lagerung aufgegeben wird, wird ein anderer Teil der Flüssigkeit über Pumpe (43) und Leitung (44) in den Verdampfer (36) zurückgeleitet. Obwohl der Abbauverdampfer (36) von beliebiger Art sein kann, nimmt man gewöhnlich den gleichen Typ wie für den ersten Abbauverdampfer (21). Die Betriebsbedingungen des zweiten gleichen denjenigen des ersten Abbauverdampfers (21).

Wie zu sehen ist, gleicht die Ausführungsform auf Abb. 2 derjenigen auf Abb. 1, ausgenommen, daß Anordnungen wie die speziell beschriebenen gelten; gleiche Nummern auf Abb. 1 und 2 beziehen sich auf gleiche Teile oder Geräte.

Wie aus dem Vorstehenden klar geworden sein wird, ist der Zusatz eines Polymerisations-Inhibitors, etwa Hydrochinon, in den Akrylsäure-Abscheide- und Läuterungsschritt sehr wichtig. Obgleich die Bildung des Akrylsäuredimers nicht ganz unterbunden werden kann, ist es nach dem Verfahren der Erfindung unter Einsatz der Akrylsäuredimer-Abbauverdampfer (21 und 36), der Abbaubehälter (27 und 42) und der Extraktion dennoch möglich, das zugesetzte Hydrochinon mit 70 bis 95 % und die Akrylsäure durch Abbau von 80 - 98 Gew.% des gebildeten Akrylsäuredimers rückzugewinnen. Gleichzeitig kann die in der Bodenflüssigkeit der Rektifikationssäule enthaltene Akrylsäure zu 90 Gew.% oder mehr rückgewonnen werden, wodurch sich die Veredelungsausbeute bedeutend erhöht.

Wird die Extraktionssäule im Verfahren der Erfindung nicht eingesetzt, kann eine Akrylsäuredimer-Lösung von Hydrochinon, nicht aber eine wässrige Lösung mit Akrylsäuredimer und Hydrochinon rückgewonnen werden. In diesem Fall wird die Rückgewinnung an Akrylsäuredimer oder Hydrochinon jedoch zwangsläufig geringer sein.

Ein wichtiger Aspekt der Erfindung ist der, daß die Akrylsäure und ihr Dimer so weitgehend wie möglich abgebaut und verdampft werden, wobei Hydrochinon gleichzeitig rückgewonnen wird, ohne daß die hochsiedenden Stoffe, etwa Polymere, durch Steigerung der Heiztemperatur oder Senkung des Betriebsdrucks im Abbauverdampfungsschritt verdampft werden.

Natürlich wird der Gesamtanteil Akrylsäure und Dimer an der vom Boden des Verdampfers (21 oder 36) abgezogenen Flüssigkeitszusammensetzung schließlich auf unter 10 Gew.% abfallen; eine solche Flüssigkeit kann daher nicht mehr extrahiert werden und wird am besten als Altöl abgelassen.

Die Rückgewinnungswirkung nach der Erfindung wird anhand von Beispielen veranschaulicht.

Beispiel I

Man setzte eine Akrylsäure-Herstellungsanlage mit einer Jahreskapazität von 25 000 t ein und baute sie für die katalytische Dampfphasenoxydation mit Propylen als Ausgangsmaterial und Hydrochinon als Polymerisations-Inhibitor um. Die Anlage wurde mit einem Abbauverdampfer (Dünnschichtverdampfer) für Akrylsäure ausgestattet, der eine wärmeleitende Fläche von  $3,0 \text{ m}^2$  aufwies; außerdem gehörten ein Abbaubehälter mit  $1 \text{ m}^3$  Fassungsvermögen und eine 20stufige Scheiben-Extraktionssäule mit lichtigem Durchmesser von 400 mm dazu.

Der Abbauverdampfer war so angeordnet, daß er durch  $180^\circ\text{C}$  heißen Dampf beheizt werden konnte. Der Betriebsdruck wurde auf 50 mm WS gesenkt. Der Abbaubehälter wurde auf  $180^\circ\text{C}$  geheizt. Unter diesen Betriebsbedingungen wurde die Bodenflüssigkeit von einer Rektifikationssäule der Akrylsäureherstellungsanlage in den Abbauverdampfer aufgegeben. Als Ergebnis wurde eine 76,0 Gew.% erreichende Flüssigkeitsverdampfung ermittelt. Die Aufgabeflüssigkeit, Destillat, und die vom Boden des Abbauverdampfers abgezogene Flüssigkeit, ferner die aus dem Abbaubehälter austretende Flüssigkeit wiesen die in Tafel 1 gezeigten Zusammensetzungen auf. Die Abbaurate des Akrylsäuredimers zu Akrylsäure und die Hydrochinonrückgewinnung im Abbauverdampfer und im Abbaubehälter wurde mit 48,9 % (97,8 % auf der Basis des angefallenen Dimers) bzw. 36,9 % ermittelt.

Nach der Zersetzung und Verdampfung wurde die aus der Anlage abgezogene Flüssigkeit dem oberen Abschnitt der Extraktionssäule zugeleitet, während <sup>Wasser</sup> in fünffacher Menge (W/W) der Aufgabeflüssigkeit vom unteren Teil der Extraktionssäule bei normaler Temperatur zugeführt wurde und das Akrylsäuredimer und Hydrochinon im Gegenstrom extrahierte. Als Ergebnis wurde eine wässrige Lösung, die Akrylsäuredimer mit 5 Gew.% und Hydrochinon mit 2 Gew.% enthielt, aus dem oberen Teil der Extraktionssäule rückgewonnen. Die Ausbeute betrug 90 % bei Akryl-

säuredimer und 80 % bei Hydrochinon. Etwa 50 % des öligen Rückstands, basierend auf der Aufgabeflüssigkeit, wurden aus dem unteren Teil der Extraktionssäule abgezogen und als Altöl abgelassen. Die Rückgewinnungsausbeuten betrugen insgesamt 94,9 Gew.% bei Akrylsäuredimer sowie 87,4 Gew.% bei Hydrochinon. Die Akrylsäure und die Akrylsäuredimer-Lösung von Hydrochinon, die aus dem Abbauverdampfer rückgewonnen worden waren, wurden einem Lösungsmittel- und einem Essigsäure-Abscheideschritt der Akrylsäureherstellungsanlage zugeführt; die wässrige Lösung von Akrylsäuredimer und Hydrochinon, die aus der Extraktionssäule rückgewonnen worden war, wurde durch einen Akrylsäure-Auffangschritt und einen Akrylsäure-Extraktionsschritt geschleust und dann dem Lösungsmittel-Abscheideschritt zwecks Wiedereinsatz als Polymerisations-Inhibitor zugeführt. Sechs Monate oder länger nach Aufnahme des Verfahrens lief die Akrylsäure-Herstellungsanlage gut und ohne Beeinträchtigung durch Konzentration oder Ablagerung hochsiedender Substanzen, etwa Polymere, in den genannten Verfahrensschritten. Während des Betriebs konnten die Kosten für Hydrochinon auf ein Fünftel der Kosten gesenkt werden, die bei Verfahren ohne Rückgewinnungsprozeß nach der Erfindung anfallen; die Läuterungsausbeute an Akrylsäure wurde um ca. 3 % gesteigert.

Tafel I (Einheit: Gew. %)

	Akryl- säure	Akryl- säure- dimer	Hydro- chinon	Sonstige hoch- siedende Sub- stanzen
Aufgabeflüssigkeit	36,1	48,1	6,5	9,3
Destillat	77,8	18,1	3,1	1,0
Vom Boden abgezogene Flüssigkeit	2,1	40,8	17,1	40,0
Austrittsflüssigkeit aus dem Abbaubehälter	11,6	30,3	17,1	41,0

Beispiel II

Es wurde die gleiche Anlage und gleiche Betriebsbedingungen wie in Beispiel I angewendet, ausgenommen, daß die Extraktion unter Einsatz von Wasser in zweifacher Menge (W/W) der Aufgabeflüssigkeit (Extraktionsmittelverhältnis) ablief. Als Ergebnis waren die Ausbeuten von Akrylsäuredimer und Hydrochinon an der Extraktionssäule 60,1 Gew.% bzw. 70,3 Gew.%.

Beispiel III

Es wurde die gleiche Anlage und gleiche Betriebsbedingungen wie in Beispiel I angewendet, ausgenommen, daß man Hydrochinon und ein Kupfer-Diethyldithiocarbaminat (0,1 Gew.% als Kupfer in der Aufgabeflüssigkeit aus dem Dimer-Abbauverdampfer) als Polymerisations-Inhibitor verwendete. Die dem Beispiel I gleichkommende Abbau- und Rückgewinnungswirkung wurde bei einer Abbautemperatur von 160°C durch die Katalysatorwirkung der Kupferverbindung erzielt.

Beispiel IV

Als man die gleiche Anlage und gleiche Bedingungen wie in Beispiel I verwendete, mit Ausnahme dessen, daß der Akrylsäure-Abbauverdampfer bei einer Heiztemperatur von 180°C und einem Druck von 20 mm WS betrieben wurde, wurden 85 % der Aufgabeflüssigkeit destilliert. Die Zahlen für Aufgabeflüssigkeitsdestillat, vom Boden abgezogene Flüssigkeit und Austrittsflüssigkeit aus dem Abbaubehälter gehen aus Tafel II hervor.

Im Abbauverdampfer wurde eine Abbausbeute für Akrylsäuredimer von 36,6 % (97 % auf der Basis der im System angefallenen Menge) und eine Hydrochinonrückgewinnung von 49,2 % ermittelt. Die gesamte Rückgewinnung von Akrylsäuredimer und Hydrochinon betrug jeweils 84,1 Gew. % bzw. 92,4 Gew.-%.

Tafel II (Einheit: Gew. %)

	Akryl- säure	Akryl- säure- dimer	Hydro- chinon	Sonstige hochsiedende Substanzen
Aufgabeflüssigkeit	36,1	48,1	6,5	9,3
Destillat	62,9	26,2	3,8	7,1
Vom Boden abgezogene Flüssigkeit	1,1	26,9	22,0	50,0
Austrittsflüssigkeit aus dem Abbaubehälter	10,5	17,5	22,0	50,0

Vergleichsbeispiel I

Als man die gleiche Anlage und gleichen Bedingungen wie in Beispiel I verwendete, mit Ausnahme dessen, daß die Bodenflüssigkeit der Rektifikationssäule der Akrylherstellungsanlage direkt der Extraktionssäule zugeführt wurde, ohne vorher den Abbauverdampfer zu durchlaufen, bildete sich eine homogene Phase, so daß die Extraktion nicht durchgeführt und Akrylsäuredimer und Hydrochinon nicht rückgewonnen werden konnten.

Vergleichsbeispiel II

Als man die gleiche Anlage und gleichen Bedingungen wie in Beispiel I verwendete, mit Ausnahme dessen, daß die Extraktion unter Einsatz von Wasser in der 0,6fachen Menge (W/W) der Aufgabeflüssigkeit (Extraktionsmittelverhältnis) ablief, bildete sich in der Säule eine homogene Phase, die eine Extraktion unmöglich machte. Weder Akrylsäuredimer noch Hydrochinon konnten beim Extraktionsverfahren rückgewonnen werden.

Beispiel V

Die Anlage wurde mit zwei in Serie angeordneten Akrylsäuredimer-Abbauverdampfern des gleichen Typs wie in Beispiel I ausgestattet, außerdem mit einer 20stufigen Scheiben-Extraktionssäule mit lichtem Durchmesser von 400 mm, wie auf Abb. 2 gezeigt.

Die beiden Abbauverdampfer wurden so angeordnet, daß sie durch 180°C heißen Dampf beheizt werden konnten. Der Druck im System der ersten Stufe wurde auf 300 mm WS und im System der 2. Stufe auf 80 mm WS gesenkt. Jeder Abbaubehälter wurde auf 180°C geheizt. Unter diesen Bedingungen wurde die Bodenflüssigkeit der Rektifikationssäule der Akrylsäure-Herstellungsanlage (siehe Beispiel 1) dem Abbauverdampfer der ersten Stufe aufgegeben. Die Flüssigkeitsverdampfung erreichte 55,6 Gew.% in der ersten und 63,0 Gew.% in der zweiten Stufe.

Die Aufgabeflüssigkeiten, Destillate und von den Böden der Abbauverdampfer abgezogenen Flüssigkeiten sowie die Austrittsflüssigkeiten aus den Abbaubehältern hatten die in Tafel III gezeigten Zusammensetzungen. Die gesamte Abbaurate von Akrylsäuredimer zu Akrylsäure und die Hydrochinonrückgewinnung in diesen Abbauverdampfern und Abbaubehältern betrug 49,2 Gew. % (96 Gew. % auf der Basis des angefallenen Dimers) bzw. 58,3 Gew. %.

Nach Abbau und Verdampfung wurde die aus dem Abbaubehälter des Systems der 2. Stufe abgezogene Flüssigkeit dem oberen Teil der Extraktionssäule zugeführt, während Wasser in der fünffachen Menge (w/w) der Aufgabeflüssigkeit vom unteren Abschnitt der Extraktionssäule bei normaler Temperatur eingeleitet wurde, wodurch das Akrylsäuredimer und Hydrochinon im Gegenstrom extrahiert wurden. Als Ergebnis wurde eine wässrige Lösung, die Akrylsäuredimer und Hydrochinon mit 5 Gew. % bzw. 2 Gew. % enthielt, aus dem oberen Teil der Extraktionssäule rückgewonnen. Die Ausbeuten betrugen 75 Gew. % für Akrylsäuredimer und 80 Gew. % für Hydrochinon. Etwa 50 % Ölrückstand auf Basis der Aufgabeflüssigkeit wurden aus dem unteren Teil der Extraktionssäule abgezogen und als Altöl abgelassen. Die gesamten Rückgewinnungsraten für Akrylsäuredimer und Hydrochinon betrugen 87,3 % bzw. 91,7 %. Die aus dem Abbauverdampfer rückgewonnene Akrylsäure und Akrylsäure-

dimer-Lösung von Hydrochinon wurden einem Lösungsmittel- sowie einem Essigsäure-Abscheideschritt der Akrylsäure-Herstellungsanlage zugeführt, und die wässrige Lösung des aus der Extraktionssäule rückgewonnenen Akrylsäuredimers und Hydrochinons wurde durch einen Akrylsäure-Auffangschritt sowie Akrylsäure-Extraktionsschritt geschleust und dann zwecks Wiedereinsatz als Polymerisations-Inhibitor einem Lösungsmittelabscheideschritt zugeführt.

Tafel III (Einheit: Gew. %)

		Akryl- säure	Akryl- säure- dimer	Hydro- chinon	Sonstige hochsieden- de Substan- zen
Aufgabeflüssigkeiten	1. Stufe	39,1	44,9	6,5	9,5
	2. Stufe	13,0	47,3	14,0	25,7
Destillate	1. Stufe	97,0	2,0	0,5	0,5
	2. Stufe	25,3	55,4	11,4	7,9
Vom Boden abgezogene Flüssigkeiten	1. Stufe	3,1	57,6	14,0	25,3
	2. Stufe	1,0	25,2	18,3	55,5
Austrittsfüssigkeiten aus dem Abbaubehälter	1. Stufe	13,0	47,3	14,0	25,7
	2. Stufe	9,2	16,4	18,3	56,1

Vergleichsbeispiel III

Als man die gleiche Anlage und gleiche Bedingungen wie in Beispiel V verwendete, mit Ausnahme dessen, daß der Abbauverdampfer für Akrylsäuredimer in der 2. Stufe mit einer Heiztemperatur von 180°C und unter einem Druck von 10 mm WS betrieben wurde, wurden 85 % der Aufgabeflüssigkeit abdestilliert. Die Aufgabeflüssigkeit, Destillate, vom Boden abgezogene Flüssigkeit und Austrittsfüssigkeiten aus den Abbaubehältern sind in Tafel IV dargestellt.

Die aus dem Abbaubehälter der 2. Stufe abgezogene Flüssigkeit verfestigte sich bei normaler Temperatur, so daß in der

Extraktionssäule weder Akrylsäuredimer noch Hydrochinon rückgewonnen werden konnten. Im Abbauverdampfer betrugen die Rückgewinnungsraten bei Akrylsäuredimer 54,1 % und bei Hydrochinon 70,8 %.

Tafel IV (Einheit: Gew. %)

		Akryl- säure	Akryl- säure- dimer	Hydro- chinon	Sonstige hochsiede- nde Sub- stanzen
Aufgabeflüssigkeiten	1. Stufe	39,1	44,9	6,5	9,5
	2. Stufe	13,0	47,3	14,0	25,7
Destillate	1. Stufe	97,0	2,0	0,5	0,5
	2. Stufe	20,0	64,6	9,1	6,3
Vom Boden abgezogene Flüssigkeiten	1. Stufe	3,1	57,6	14,0	25,3
	2. Stufe	0,2	7,5	22,9	69,9
Austrittsflüssigkeiten aus dem Abbaubehälter	1. Stufe	13,0	47,3	14,0	25,7
	2. Stufe	3,5	6,0	22,9	67,6

Rückgewinnung innerhalb eines Akrylsäureherstellungsverfahrens, wobei ein Akrylsäure enthaltendes Gas mit Wasser in Kontakt gebracht wird. Das Gas ist Reaktionsprodukt aus der katalytischen Dampfphasenoxydation einer Olefinverbindung der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  (wo X mindestens eine aus der aus  $\text{CH}_3$  und  $\text{CHO}$  bestehenden Gruppe darstellt) mit einem Molekülsauerstoff enthaltenden Gas, wodurch die Akrylsäure in Form einer wässrigen Lösung aufgefangen, von der wässrigen Lösung geschieden und dann geläutert wird. Die Verbesserung besteht in einem Verfahrensschritt, bei dem die Bodenflüssigkeit einer Rektifikations säule einer Abbauverdampfung unterzogen wird, sowie in einem Schritt, wobei der aus 1 - 25 Gew.% Akrylsäure, 9 - 49 Gew.% Akrylsäuredimer (mit einem Gesamtanteil Akrylsäure bzw. Akrylsäuredimer von etwa 10 - 50 Gew.%) und 90 - 50 Gew.% sonstigen Stoffen zusammengesetzte Verdampfungsrückstand einer Extraktion mit Wasser unterzogen wird, um Akrylsäure, ihr Dimer und Hydrochinon abzuscheiden.

2901783

